

PC-9154

特許出願公告
昭和53年(1978)10月31日
1/6

⑨日本国特許庁
特許公報

⑩特許出願公告
昭53-41087

⑪ Int.Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公告 昭和53年(1978)10月31日
C 22 C 27/04 CBH 10 A 61 6735-42
C 22 C 1/04 10 G 51 7047-42
10 S 41 6339-42 発明の数 2

(全 8 頁)

1

2

⑭タングステン基合金
⑮特 願 昭47-28033
⑯出 願 昭47(1972)3月18日
公 開 昭47-33018
⑰優先権主張 ⑱昭47(1972)11月16日
⑲1971年3月18日⑳アメリカ
カ国(US)㉑125691
㉒発明者 アール・アイバン・ラーセン
アメリカ合衆国フロリダ州33581
サラソタ・サン・アンド・シー・
サークル1141
同 ロバート・グリーンアソン
アメリカ合衆国インディアナ州コ
コモ・メイフィールド・ドライブ15
4600
㉓出願人 ビー・アール・マロリー・アンド・
カンパニー・インコーポレーテッ
ド
アメリカ合衆国インディアナ州
46206 インディアナポリス・
イースト・ワシントン・ストリー
ト3029
㉔代理人 弁理士 湯浅恭三 外1名

㉕特許請求の範囲
1 本質的に、ニッケル0.5~12重量%、鉄
0.5~8重量%、およびモリブデン0.5~25重
量%、ならびにコバルト、クロム、マンガン、バ
ナジウム、タンタル、ジルコニウム、チタン、イ
ットリウム、レニウム、ほう素およびケイ素から
選んだ少なくとも1種の添加物を総計で0.01~
15重量%、残部タングステンから成る高温特性
を備えたタングステン基焼結合金。
2 上記モリブデンの実質上すべてを15重量%
までのクロムで置き換え、クロムの総計を15重
量%以下とした、特許請求の範囲第1項に記載の

高温特性を備えたタングステン基焼結合金。
発明の詳細な説明
本発明は、本質的に、ニッケル1~12重量%、
鉄0.5~8重量%、およびモリブデン0.5~25
重量%、ならびにコバルト、クロム、マンガン、
バナジウム、タンタル、ジルコニウム、チタン、
イットリウム、レニウム、ほう素およびケイ素か
ら選んだ少なくとも1種の添加物、残部タングス
テンから成るタングステン基焼結合金に関するも
のである。上記モリブデンは実質上すべて15重
量%までのクロムで置きかえることもできる。本
発明に係る合金は、高密度材としての用途、構造
材としての用途および高温材としての用途などに
有用である外に、ダイカスト用金型、鋳型、中子
およびその他の金属成形用部材として使用できる。
特公昭45-36654号および特公昭51-
20443号においてはタングステン基合金が開
示されており、これは特定量のニッケル、鉄およ
びモリブデンを含むものであつて高温成形用部材
および工具部品に適するものであつた。
これらの合金から作つた工具部品は鉄系および
非鉄系の両方の鋳造品を製造するのに非常に満足
のゆく作用を示し、成形用部材および金型部品の
寿命を著しく延ばした。
しかし、さらに当該分野においてさらに研究を
重ねたところ、上記元素と組合せて、ある種の追
加元素を用いることによつて、さらに大きな利益
が得られ、そして、また上記のタングステン-ニ
ッケル-鉄-モリブデンから成る成形用部材を使
つて得られる以上の改良された高温特性が得られ
ることが見い出された。
上記研究開発の別の目的としては一般的に有用
性および用途をもつた合金を開発することであつ
た。この点に関しては、成形用部材の分野でばか
りでなく、その他の数多くの製品および構造材と
しても有用である合金を開発した。
かくして、本発明の目的は高温特性を改善した

3

タングステン基焼結合金を提供することである。

本発明のまた別の目的は長期間に亘つて取り代えることなく使用できる高温特性を改善した成形用部材を提供することである。

本発明の目的は、したがつて、寿命の長いダイカスト用金型あるいは鋳型、中子およびその他の金属成形用部材を提供することである。

本発明の別の目的は、鉄系および非鉄系の金属および合金、例えば銅、黄銅もしくは青銅、アルミニウムおよびアルミニウム合金、亜鉛および亜鉛合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金などの、熔融金属および合金による洗浄作用にさらされるときに腐食に対する抵抗性を示すような、ダイカスト用金型、鋳型、中子、中子ビンおよびその他の金属成形用部材を提供することである。

本発明の別の目的は、金型および鋳型内に圧入される熔融金属および合金によつて与えられる熱応力を受けたときに、割れやスポーリングに対する抵抗性を示すダイカスト用金型およびその他の成形用部材を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、連続して使用した後にも表面粗さが少ない成形用部材を提供することである。

本発明の別の目的は、それほどしばしば清浄化（クリーニング）する必要のない成形用部材を提供することである。

なお、その他の目的については以下の説明および図面から明らかとなろう。

さきに引用した特許公報に開示されているように、鉄およびニッケルの添加物を含むタングステン基合金は粉末冶金法によつて作られ、適当な温度で液相焼結を行なつて、理論値に非常に近い密度をもち、降伏強さおよび引張り強さが大きく、良好な延性、良好な衝撃値および熱衝撃に対する大きな抵抗性を備えた製品を作ることができる。そのような合金は通常の切削工具を使つて加工することにより容易に機械加工でき、鋳造キャビティの複雑な形状を容易に成形できる。また、タングステン-鉄-ニッケル合金は熱処理が可能であつて、それにより引張り特性ばかりでなく鋳造の用途にあつてはより重要な、延性も改善される。

このタングステン-鉄-ニッケル合金にモリブデンを添加した場合、室温においてまた、これが重要なのであるが、高温においても成形用部材の

4

強度などの機械的特性のうちのいくつかは、熱衝撃に対する増大した抵抗性と同様に観察されることが見い出された。このような効果は少なくとも1部分は、液相焼結時にモリブデンが鉄-ニッケルの母地に溶け込んでこの母地を強化することによるものである。モリブデンの添加量は、機械的特性を改良するのに必要な量と、この合金の収縮特性に悪影響を及ぼす量とのかね合ひで決められる。したがつて、モリブデンの添加量は、鋳込まれる熔融金属による高温に金型の作用面がさらされたときに、上記合金から成る部品の膨張による熱割れが防止されるような量に調整しなければならない。しかし、モリブデン含有合金の改良された機械的特性を利用するためには十分な量のモリブデンを添加しなければならない。重量で25%までの量は強度および硬さを改良することが見い出された。0.5重量%未満の量ではこの成形用部材の特性に目立つ程の効果を少ししかあるいは全くもたない。好ましいモリブデン含有量は、つり合ひを与えるためには、2~8重量%である。6%までの量は特に好ましい。

ここに、本発明により、高温特性を改善する少なくとも1種のその他の元素を添加することによつて、ニッケル0.5~12%、鉄0.5~8%およびモリブデン0.5~25%を含むタングステン基合金は満足して使用することができることを見い出された。これらの添加物としては、コバルト、クロム、マンガン、バナジウム、タンタル、ジルコニウム、チタン、イットリウム、レニウム、ほろ素およびケイ素がある。そして、これらは単独で、あるいはそれらを組み合わせてそれぞれが少なくとも0.01重量%で全体で15重量%までとなる量で使用する事ができる。

ニッケルの添加理由は、液相焼結を行なうことであり、液相焼結を行なう合金を形成するのに十分なニッケル量を必要とし、この量は少なくとも0.5重量%である。しかし、余り多すぎて12重量%を越ええると組成全体が弱化するし耐熱強度と耐食性が不十分となる。したがつて、12重量%を越えるニッケルは避けねばならない。また、鉄は、ニッケルと合金化させて強度を与えるために添加するものであり、この量は少なくとも0.5重量%を必要とするが、8重量%を越ええるとマトリックスを脆くする傾向がある。モリブデンの添加は、前

5

述のように、合金の常温並びに高温における強度を上昇させ、しかも伸の値をあまり下げない。したがって、耐熱強度を向上させ、かつ耐熱衝撃性も低下させない。モリブデンの添加は少なくとも0.5重量%を必要とするが2.5重量%まではその効果が認められる。

また、コバルト、クロム、マンガン、バナジウム、タンタル、ジルコニウム、チタン、イットリウム、レニウム、ほう素およびケイ素から選んだ少なくとも1種の添加物は総計で0.01~1.5重量%添加するが、これらは前述のように、得られるタングステン基焼結合金の高温特性を更に改善するために添加するものであり、少なくとも総計で0.01重量%を必要とするが、1.5重量%を越えるとそれらの添加効果は飽和してしまい、また所要タングステン量を低下させるとともにコストを上昇させるため好ましくない。

なお、各添加物により高温特性が改善される機構については以下にさらに詳述する。

上記元素のうちのいくつかは腐食に対する抵抗性および特に高温での酸化に対する抵抗性を与えることにより高温特性の改善に寄与する。そのような元素としては、クロム、レニウム、イットリウムおよび/またはケイ素がある。これらの元素は好ましくはそれぞれ0.1重量%から全体で1.5重量%までの量、さらに好ましくはそれぞれ0.2重量%から全体で5重量%までの量だけ添加してもよい。これらの元素に関して最初に指摘すべき点は、先ず第一にクロムが高温での酸化に対する抵抗性を改善するばかりでなく、クロムとレニウムが980℃(1800°F)までのおよびそれ以上の温度における高温強度および硬度を改善することである。

高温引張り強さおよび硬度を改善することにより高温特性の向上に寄与する別の元素としては好ましくは0.05~0.5重量%までの量のほう素がある。この効果はほう素とモリブデンおよび/またはタングステンとの組み合わせによる結果であると考えられる。

高温特性の改善に寄与する別種の有用な元素はコバルトである。コバルトは望ましくない金属間化合物、例えばタングステンとニッケルとの化合物およびモリブデンと鉄との化合物などの生成を防止する。コバルトは好ましくは0.5~5重量%

6

の範囲で使用すべきである。

本発明によりさらに見い出された点は、マンガンがタングステン-鉄-モリブデン合金の延性を改良することによつて該合金の高温特性をさらに改善することである。マンガンは振延性を改良しマンガンと共に上記各元素を含む試片は630℃およびそれ以上の温度で振りをかけてうまくいった。マンガンの別の利益は、その合金の切欠き感度を低く、つまり1.4 Kg-m (10 フィート・ポンド) およびそれ以上とすることである。タンタルも同様の利益を与える。

本発明によつて高温特性改善用の添加元素として使用することのできるまた別の元素は0.5~5重量%の量のバナジウムである。バナジウムは液相焼結した部品の母地の細粒化を行なうことから、バナジウムの添加は高温での引張り強さおよび硬度および延性を改良することによつて高温特性の改善に寄与する。この細粒化は、改良された延性が観察され又同時に改良された強度および硬さが観察される理由であるとも考えられる。ジルコニウムおよびチタンもバナジウムと同様の目的のために添加するものであつて、好ましくはそれぞれ0.1~2.0重量%加えられる。

すでに述べたように、クロムは高温強度および耐腐食性を改良するために添加できる元素である。さらに、総計で1.5重量%までの量のクロムは本発明におけるモリブデン全部と置き換えることができることを見い出された。言い換えれば、本発明はニッケル0.5~1.2重量%、鉄0.5~8重量%およびクロム0.5~1.5重量%を含む合金を包含するものである。しかし、後述するデータからも分かるように、クロムの添加はモリブデンと組み合わせたときに特に効果的である。

本発明に係るタングステン合金におけるニッケル対鉄の比は1/1から4/1の間に在る。

本発明に係る合金の好適範囲はタングステン75~95重量%、ニッケル1.5~8重量%、鉄0.5~5重量%、およびモリブデン2~8重量%、ならびにクロム2~8重量%または前記添加元素の1種またはそれ以上から成る。好ましくはニッケル対鉄の比は1.5/1~3/1である。

次にこれも本発明の具体化例に包含されるものであるが、酸素、炭素、窒素および水素などの侵入型元素がタングステン-ニッケル-鉄-モリブ

7

デン合金を脆化する傾向にあり、好ましくはそれらは各元素が100ppm以下とすべきであり最も好ましくはそれぞれ10ppm以下であつて総計して100ppm未満であることが見い出された。

本発明に係る成形用部材は一般に室温において少なくとも 91.4 Kg/mm^2 ($130,000 \text{ psi}$)の引張り強さおよび同じく室温において少なくとも 59.8 Kg/mm^2 ($85,000 \text{ psi}$)の降伏強さを備えている。 119.5 Kg/mm^2 ($140,000 \text{ psi}$)およびそれ以上の引張り強さおよび 88.1 Kg/mm^2 ($125,000 \text{ psi}$)およびそれ以上の降伏強さはタングステンの含有量が90%のときに得られる。成形用部材は熱衝撃に耐えなければならない

8

ことから伸びは重要である。このような理由から伸びは少なくとも2%、そしてしばしば少なくとも3%である。

熱処理を行なえば5~25%の伸びは達成できこのような範囲の伸びは熱衝撃に対する大きな抵抗性が特に要求される用途には最も好ましいものである。

最も好ましい熱処理方法は中性あるいはわずかに還元性の雰囲気中で約1/2~12時間の間焼結体を500~1,200°Cの温度に加熱し、次いで急冷することから成る。

例示的ないくつかの組成および特性を第1表に示す。

第 I 表

選択したタングステンの試験用合金の組成

試料 No.	W	Ni	Fe	Mo	Co	Cr	Mn	V	Ta	Zr	Ti	Y	Re	B	Si	密度 g/cm ³	硬 度 HRC	0.2% 降伏強さ kg/mm ² (psi)	極限強さ kg/mm ² (psi)	伸 び %	備考
2 80	8	2	4			6										15.26	45	-	115(163,000)	2	本発明例
3 72	8	2	4			14										13.64	55	-	62(87,700)	-	"
4 60	18	2	4	4	4	10	2									12.16	36	-	89(126,100)	2	"
6 90	45	1	0.50			4										16.68	38	-	97(137,880)	2	"
8 75	65	2	10			65										14.54	46	-	113(160,000)	0.5	"
1 1 90	7	3	0.45											0.05		16.16	30	-	78(111,900)	1.0	"
1 2 65	8	2	4	1238	75	1								0.12		-	33	-	-	-	"
1 8 80	4	2	7	4	28											15.28	54	-	16(21,600)	脆い	"
2 2 70	21	9	0.45											0.05		-	-	-	-	-	"
2 3 60	24.4	64				6	32									-	-	-	-	-	"
2 4 80	122	32				3	16									14.9	27	-	78(111,800)	3	"
2 5 70	21	9	2							0.8						13.55	21	-	71(100,900)	9.5	"
2 6 88.13	38	141				38							2.86			16.71	40	-	94(134,000)	-	"
3 6 78	48	24	1475								0.15					-	38	97(138,000)	108(153,000)	2.8	"
3 7 78	48	24	1475								0.25					-	39	89(118,000)	101(143,000)	3	"

11

本発明の合金は熱伝導性が大きいことから、成形用部材として使用した場合、乱れのない健全な鑄造品をもたらす傾向にあり、また熱除去速度が急速であることから溶着、侵食および熱応力を減少させる傾向がある。

本発明に係る成形用部材は、研磨および/または切削を必要とする前に、従来の鋼製成形用部材と較べてより多くの操作回数に耐えることができる。本発明に係る成形用部材の成形面は、50,000回の操作後にもほとんど常に約7.6ミクロン(300×10⁻⁶インチ)以下の表面粗さを有する。通常は125,000回の操作後に約7.6ミクロン(300×10⁻⁶インチ)である。実際、多くの場合にあつて100,000回あるいは120,000回の操作の後にも表面粗さは約

12

☆5.1ミクロン(200×10⁻⁶インチ)である。ダイカスト用金型、中子ビン、ブランチャー、スプルービンなどの各種の工具部品について試験を行なつた。黄銅の鑄造品を製作する代表的なダイカスト用金型の場合、52,000個の鑄造品を作つた。黄銅は約12.7Kg/mm²(18,000psi)の圧力で金型内に射出した。黄銅の温度は約950℃(1,750°F)であつた。このような条件下で代表的な工具鋼製の金型は平均寿命が5,000個の鑄造品を作るまでであつた。高温度での引張り強さは本発明の合金については一般に良好である。短時間引張り試験では本発明の合金については次に示す引張り強さを一般に得ることができることが見い出された。

温 度 °C (°F)	短 時 間 引 張 り 強 さ		
	引 張 り 強 さ Kg/mm ² (psi)	好 適 量 Kg/mm ² (psi)	代 表 値 Kg/mm ² (psi)
650 (1200)	53 (75000)	70 (100000)	88 (125000)
820 (1500)	37 (52000)	63 (90000)	70 (95000)
980 (1800)	25 (35000)	35 (50000)	38 (54000)
1100 (2000)	14 (20000)	21 (30500)	24 (34000)

本発明に係る合金のまた別の重要な特性は、熱伝導性、つまり本発明の合金を通つて熱が伝えられる速度である。室温における熱伝導性は通常は約0.20cgs単位、好ましくは約0.30cgs単位である。

本発明の別の具体化例によれば、金型、鑄型、中子またはその他の金属成形用部材などのような成形用部材は、すでに述べたようなタングステン-鉄-ニッケル合金から成る鑄造面をもつたものが使用される。例えば、そのような成形用部材は中子、中子ビンおよび一般に鉄系および非鉄系の鑄造、特にダイカスト操作に関連したその他の金属成形用部材ばかりでなく、金型キャビティの一部を形成する1またはそれ以上の金型ブロックから構成される。案内管あるいは案内管装置、または鑄込み空間に溶融金属を案内するその他の装置もまた所望によりすでに述べた合金から作つた表面を利用してもよい。

ここで第1図について説明すると、例示的なダイカスト用金型または鑄型10は主要部分が少なくとも2つのブロック11および12から構成され、各ブロックはキャビティ13および14を備えていてお互いに隣接して配置され、金属製品を成形する連続金型キャビティ15を形作る。図示のように、鑄造金型は2つの部材17および18から成るブロックハウジング16内で保持されている。製品を成形すべき溶融金属は案内管19を経て加圧下でキャビティ15内に供給される。キャビティ15の形状は鑄造面13aおよび14aによつて決められる。第1図に示すキャビティの形状は単に説明のためのものであつて、特定の鑄込まれる形状は所要の製品の形状によつて決まるものである。

本発明の重要な特徴は、鑄造表面13aおよび14aを形成するブロック11および12のような成形用部材を構成するのに使用する材料にある

13

のである。鉄、ニッケルおよびモリブデンあるいはクロムを含むタングステン基合金を使つて、高融点金属および合金、例えば、鉄、鋼、銅、青銅および黄銅あるいはその他のアルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金などの非鉄系金属を製造する場合であつても、より寿命の長い金型およびその他の成形用部材を作ることができる。タングステン-ニッケル-鉄-モリブデン-クロム合金から成る被覆層を金型ブロック、中子、中子ピンあるいはその他の成形用部材に施して前記のような製造表面とすることも本発明の範囲内に入ることである。

次に第2図について説明すると、第2図には本発明の別の具体化例が示されており、ダイカスト用金型または鋳型20が2つの分割した部材つまりブロック21および22から作られており、これらのブロックは液相焼結で作られた本発明に係るタングステン基合金から構成されている。この金型は、2つの部材24および25および裏当て板26および27から主として作り上げられているブロックハウジング23内に保持されている。

金型の各部分はそれぞれが製造表面30および31を備えているキャビティ28および29を含んでおり、これらのキャビティは切削加工によつてブロックとする。キャビティ28および29は、ブロック21および22を空間を設けて配置することにより形作つた空間32と共に、連続金型キャビティ33を形成する。本例において鋳造金型によつて成形される特定の製品は長さ内径が約1.6 cm (5/8 インチ)、外径が約2.5 cm (1 インチ)そして長さが約1.9 cm (3/4 インチ)のカンランナットを包含するものである。この製品を作るのに使用する熔融金属は案内管34からキャビティ内に供給される。

ブロック21および22にキャビティを形成し

14

てからこれらのブロックを熱処理して伸びが約15%までとなるようにその延性を改善する。

第3~6図はダイカストおよびプラスチック射出成形工業にあつて使用されるその他の各種高温工具部品を示すものであつて、いずれにあつても本発明に係るタングステン-鉄-ニッケル-モリブデン合金が、それらの部品を作るのに使用される従来技術上の材料よりも著しくすぐれていることが見い出された。しかし、図示した各部品は単に説明のためだけであつて、本発明の範囲を何ら制限するものではないことは理解されるべきである。

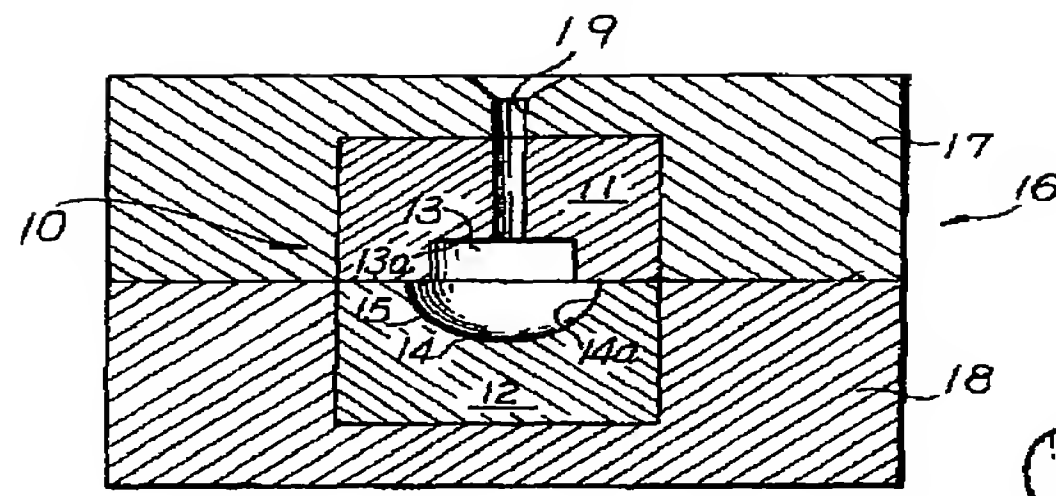
第3図においてはスプルーピン40が示されており、その作用面41は通常金型キャビティの1部を構成し、また金型キャビティから成形された製品を押し出すのに使用される。第4図においては作用面51をもつたプランジャーチップ50が示されている。このチップは熔融金属を金型キャビティに押し込めるのに使用され、その熔融金属は作用面51によつて押し込められる。第5図は作用面61を形成する外径部をもつた中子ピン60を示し、これは鋳造品の外径部を成形する。第6図は金属またはプラスチック射出成形用の熔融材料を加圧下で供給する孔部71を備えたノズル70を示す。図示のように、孔部71を形成している表面72は、ノズルを通して供給される高温材料の洗浄作用によつて与えられる熱応力を受ける。

図面の簡単な説明

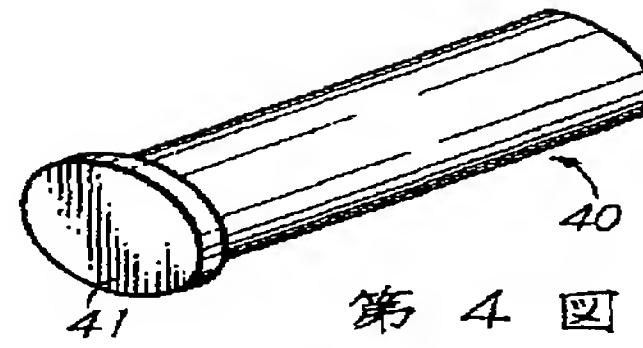
第1図は1例としてのダイカスト用金型または鋳型の断面図、第2図は別の例の金型または鋳型の断面図、第3~6図は本発明に従つて利用できる成形用部材のいくつかの例を示す斜視図である。

10: 金型、11: ブロック、12: ブロック、13: キャビティ、14: キャビティ、16: ブロックハウジング。

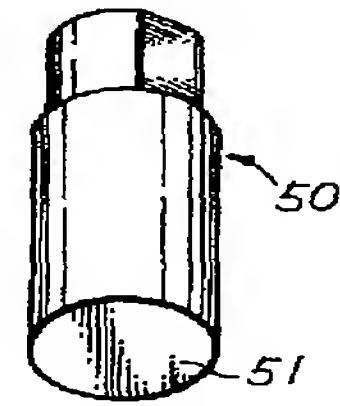
第 1 圖



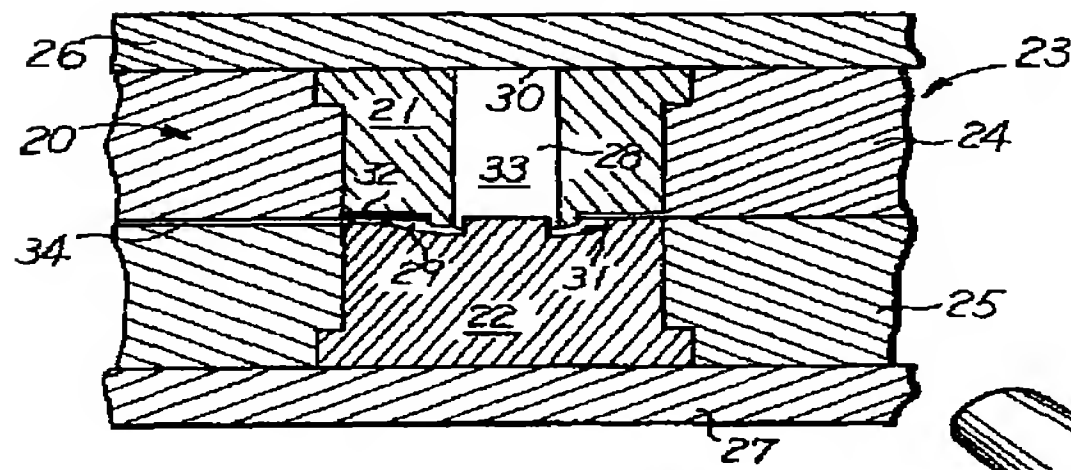
第 3 圖



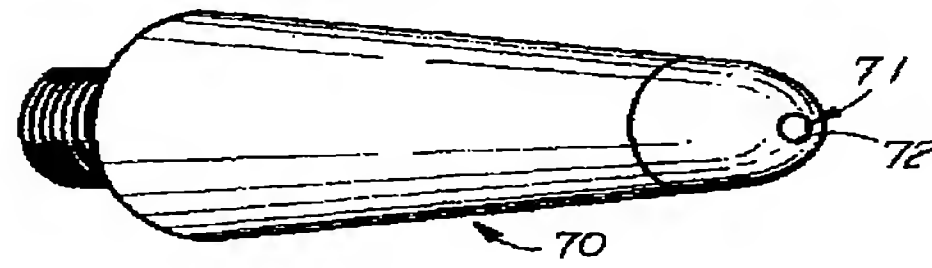
第 4 圖



第 2 圖



第 6 圖



第 5 圖

